

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 03 742.9

Anmeldetag: 28. Januar 2000

Anmelder/Inhaber: Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim/DE

Bezeichnung: Vulkanisierbare Kautschukmischungen

IPC: C 08 L, B 29 C, B 29 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. November 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

Vulkanisierbare Kautschukmischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft vulkanisierbare Kautschukmischungen, die ohne Freisetzung von Nitrosaminen mit einer hohen Vernetzungsdichte und einem hohen Anteil an kurzen Schwefelbrücken vulkanisiert werden können.

Es ist Stand der Technik Kautschukvulkanisate mit hohem Vernetzungsgrad herzustellen, indem man die entsprechenden Kautschuke in Gegenwart von Schwefel in Kombination mit bekannten Vulkanisationsbeschleunigern, wie Sulfenamiden, Thiuramen oder Carbamaten, vulkanisiert. Nachteilig bei Verwendung solcher Vulkanisationssysteme ist jedoch, um eine hohe Vernetzungsdichte bei den Vulkanisaten zu erreichen, dass relativ große Mengen an Vernetzungskemikalien benötigt werden. Darüber hinaus ist es nachteilig, dass der Anteil an langkettigen Schwefelbrücken im Vulkanisat relativ hoch ist, was bedeutet, dass die Temperaturbeständigkeit der Vulkanisate nicht befriedigend ist. In diesem Zusammenhang verweisen wir z.B. auf M.R. Kreijsa, J.L. Koenig, "The Nature of Sulfur Vulcanisation" in Elastomer Technology Handbook, ed. by N.P. Cheremisinoff, S. 475 ff, CRC Press Inc., Boca Raton 1993; A.D. Thorn, R.A. Robinson, "Compound Design" in Rubber Products Manufacturing Technology, ed. by A.K. Bhowmick, M.M. Hall, H.A. Benarey, S. 1 ff, Marcel Dekker Inc., New York 1994 und A.K. Bhowmick, D. Mangaraj, "Vulcanization and Curing Techniques" in Rubber Products Manufacturing Technology, ed. by A.K. Bhowmick, M.M. Hall, H.A. Benarey, S. 315 ff, Marcel Dekker Inc., New York 1994.

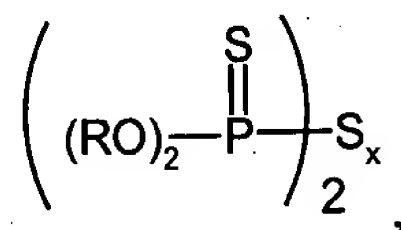
Ziel der vorliegenden Erfindung war es nun, vulkanisierbare Kautschukmischungen zur Verfügung zu stellen, die Vulkanisate ergeben, die eine hohe Vernetzungsdichte sowie einen hohen Anteil an kurzketigen Schwefelbrücken aufweisen. Darüber hinaus war es Ziel der vorliegenden Erfindung die Vulkanisation mit Vulkanisationschemikalien auszuführen, die keine Nitrosamine freisetzen und damit ökologisch unbedenklich sind. Weiterhin war es Ziel der vorliegenden Erfindung, eine hohe

Vernetzungsdichte der Vulkanisate zu erreichen mit möglichst geringen molaren Dosierungen an Vernetzungschemikalien.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher vulkanisierbare Kautschuk-

5 mischungen enthaltend

- a) Kautschuke,
- b) O,O-Bis-(alkyl)dithiophosphorsäurepolysulfide der Formel



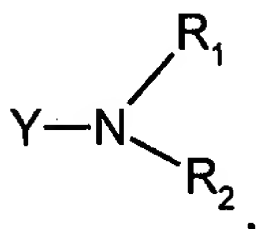
worin

x für 2, 3, 4 und 5 steht und

R einen C₈-C₁₂-Alkyl- oder -Cycloalkylrest bedeutet

und

- c) primäre und/oder sekundäre Amine der Formel



worin

Y für Wasserstoff oder einen Mercaptobenzothiazolrest steht,

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 und C_6 -Cycloalkyl sowie C_7 - C_{12} -Aryl bedeutet und

R_2 die Bedeutung von R_1 besitzt,

5

mit der Maßgabe, dass R_1 und R_2 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

wobei die Komponenten b) und c) im Molverhältnis von 0,5 bis 1,5:1 vorliegen und insgesamt Mengen von 1,0 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Kautschuke in den Kautschukmassen vorhanden sind.

10

Bevorzugt ist ein Molverhältnis der Komponenten b) und c) von 0,9 bis 1,1:1, sowie insgesamt Mengen von 1,0 bis 7 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Kautschuke in den Kautschukmassen.

15

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kautschuke a) können Doppelbindungen entsprechend Jodzahlen von mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 470, enthalten. Die Bestimmung der Jodzahlen erfolgt im allgemeinen nach Addition von Jodchlorid in Essigsäure nach Wijs (DIN 53241, Teil 1). Die Jodzahl definiert die Jodmenge in g, die von 100 g Substanz chemisch gebunden wird.

20

Die Kautschuke besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten ML 1-4/100°C (DIN 53523) von 10-150, vorzugsweise 20-120.

25

Als Kautschuke können sowohl Naturkautschuk als auch Synthesekautschuke eingesetzt werden. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei I. Franta (Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, New York 1989) oder auch in Ullmanns Enzyklopädie of Industrial Volume A 23, VCH-Verlag, Weinheim 1993 beschrieben.

30

Sie umfassen u.a.

BR = Polybutadien,

ABR = Butadien/Acrylsäure- C_1 - C_4 -alkylestercopolymere,

5 IR = Polyisopren,

NR = Naturkautschuk,

SBR = Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 2-50 Gewichtsprozent,

10 XSBR = Styrol-Butadien-Copolymerisate und Pfropfpolymerisate mit weiteren ungesättigten polaren Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methoxymethyl-methacrylsäureamid, N-Acetoxy-methyl-methacrylsäureamid, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Styrolgehalten von 2-50 Gewichtsprozent und Gehalten an einpolymerisierten polaren Monomeren von 1-20 Gewichtsprozent,

15 IIR = Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5-10 Gewichtsprozent,

BRIIR-bromierte = Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozenten,

20 CL/IIR = chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozenten,

NBR = Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozenten,

HNBR = teilhydrierter NBR-Kautschuk, in dem bis zu 98,5 % der Doppelbindungen hydriert sind,

25 XHNBR = vollhydrierter NBR-Kautschuk, in dem bis zu 100 % der Doppelbindungen hydriert sind,

EPDM = Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,

FKM = Fluorkautschuk,

CR = Chloroprenkautschuke,

30 CM = chloriertes Polyethylen,

CSM = chlorsulfoniertes Polyethylen,

ACSM = chlorsulfoniertes Polyethylen/Polypropylen,

ECO = Epichlorhydrinkautschuk,

ACM = Acrylatkautschuk,

EAM = Vamac® = Copolymere aus Ethylen, Methylacrylat und einer dritten carb-
oxylgruppen-haltigen Komponente (Fa. DuPont)

ECO = Epichlorhydrinkautschuk,

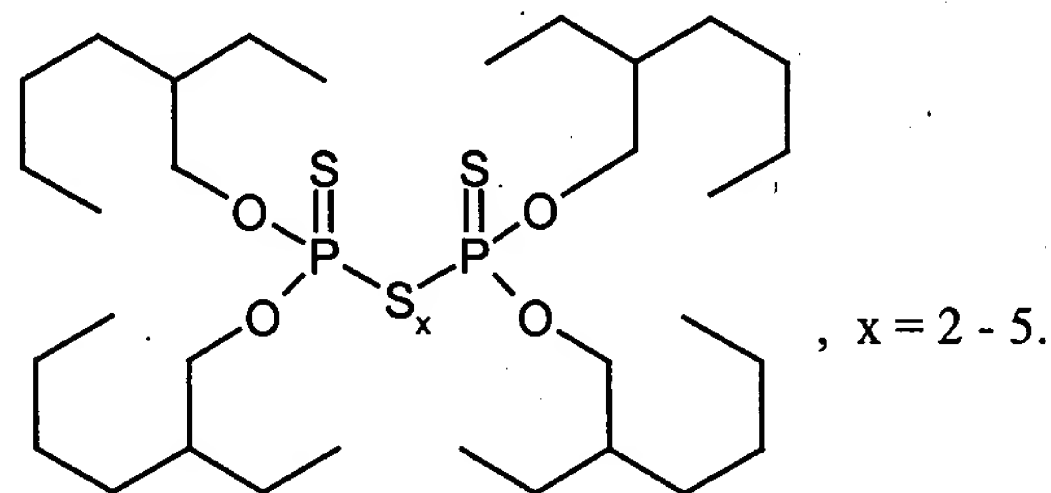
Q = Silikonkautschuke,

AU = Polyesterurethanpolymerisate,

EU = Polyetherurethanpolymerisate

sowie Mischungen dieser Kautschuke.

Als Komponente b) werden bei den erfindungsgemäßen Kautschukmassen insbeson-
dere solche eingesetzt, in denen x für die Zahlen 3, 4 und 5 steht, und R für einen
Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 8 Kohlenstoffatomen steht. Insbesondere wird als
Komponente b) eingesetzt: O,O-Bis(2-ethylhexyl)dithio-phosphorsäurepolysulfid der
nachstehenden Formel:



Als primäre und sekundäre Amine werden bevorzugt solche der oben genannten
Formel eingesetzt (Komponente c), worin Y für Wasserstoff oder einen Mercapto-
benzothiazolylrest steht und R₁ und R₂ die Bedeutung von C₅- oder C₆-Cycloalkyl
besitzen. Insbesondere werden als primäre und/oder sekundäre Amine Cyclohexyl-
amin, Dicyclohexylamin, CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid), TBBS

(N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid) und DCBS (N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid) eingesetzt.

5 Selbstverständlich ist es bei den erfindungsgemäßen Kautschukmassen möglich, die Komponenten a), b) und c) sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander einzusetzen. Um das günstigste Mischungsverhältnis zu bestimmen, können entsprechende Vorversuche durchgeführt werden, wobei sich das Mischungsverhältnis insbesondere nach dem späteren Verwendungszweck der Kautschukvulkanisate richtet.

10 Die erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Kautschukmassen werden üblicherweise hergestellt, indem man die entsprechende Kautschuke mit den zuvor beschriebenen Komponenten b) und c) in geeigneten Mischapparaturen, wie Innenmischern, Walzen oder Extrudern, in den angegebenen Mengen vermischt.

15 Zur Herstellung entsprechender Vulkanisate werden die erfindungsgemäßen Kautschukmassen in Gegenwart von Vernetzungsmitteln (Vulkanisationsmitteln) wie Schwefel, in üblicher Weise vulkanisiert. Die Menge an Vernetzungsmitteln, wie Schwefel, die den zu vulkanisierenden Kautschukmassen zugesetzt wird, beträgt ca. 0,1 bis 6, bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf den Kautschuk.

20 Selbstverständlich können den erfindungsgemäßen Kautschukmassen noch weitere Kautschukchemikalien der bekannten Art bzw. Kautschukhilfsmittel zugegeben werden, wie sie beispielsweise in Khairi Nagdi: "Gummiwerkstoffe", Ein Ratgeber für Anwender, Vogel-Verlag, Würzburg 1981, beschrieben sind. Diese Zusätze werden
25 in den bekannten Mengen zugesetzt, und richten sich nach dem jeweiligen Einsatzzweck der Kautschukvulkanisate.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Gummiformteilen aller
30 Art, insbesondere zur Herstellung von Reifen, Schläuchen, Dämpfungselementen, Dichtungen und Profilen.

Es ist überraschend, dass mit dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Kautschukmischungen Kautschukvulkanisate hergestellt werden können, die eine hohe Vernetzungsdichte aufweisen, verbunden mit einem hohen Anteil an kurzkettigen Schwefelbrücken, wobei die molare Einsatzmenge an Vulkanisationsmitteln (Vernetzungsmittel) im Vergleich zum Stand der Technik gering gehalten werden kann.

Beispiele

Die untersuchten Testmischungen auf Basis von NR (Crepe 1) sind ungefüllt und enthalten keine Weichmacher oder Alterungsschutzmittel:

5

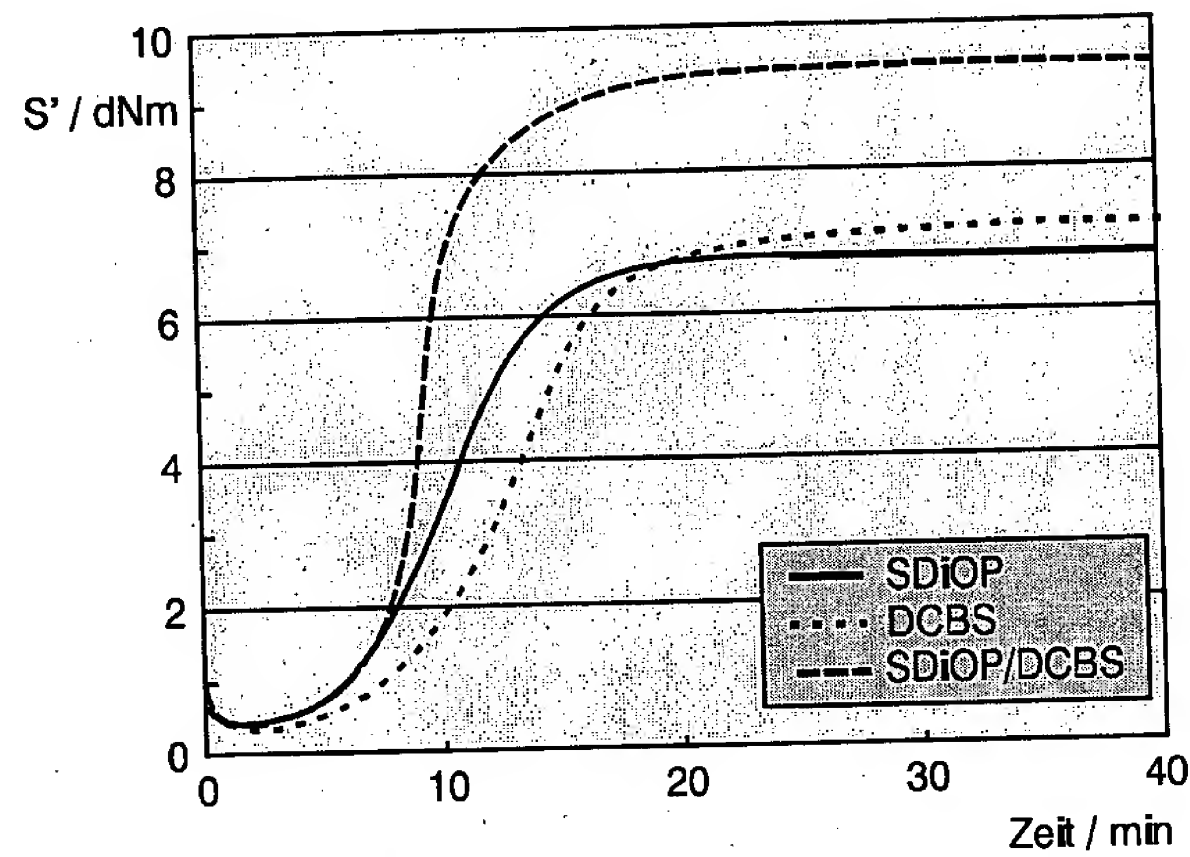
Mischungsbestandteil	Menge [phr]
NR (Crepe 1)	100
ZnO	2,5
Sterarinsäure	1,0
Schwefel	1,7
Beschleuniger	Molare Menge an Schwefel in Beschleunigerchemikalien
	_____ = 0,18 Molare Menge an elementarem Schwefel

10

Für das O,O-Bis(alkyl)dithiophosphorsäurepolysulfid wurde die Menge an freiem Schwefel auf 1,4 phr reduziert, um im Vergleich zu den weiteren Beschleunigern die Gesamtkonzentration an Schwefel gemäß der Rezeptur auf 1,7 phr einzustellen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in den Beispielen der Name O,O-Bis(alkyl)dithiophosphorsäurepolysulfid durch SDiOP ersetzt worden. Aus den gleichen Gründen werden Cyclohexylamin als CHA und Dicyclohexylamin als DCHA abgekürzt.

Beispiel 1

Rheometer-Experimente der Vulkanisationsbeschleuniger einzeln und kombiniert
bei 150°C

Rheometerkurve

5

Rheometerverhalten:

Beschleuniger:	$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]
SDiOP	6,4
DCBS	6,9
SDiOP + DCBS	9,0

10

Kinetik:

Beschleuniger	t_i [min]	k_i [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]
SDiOP	7,0	0,22	107
DCBS	9,4	0,25	93
SDiOP + DCBS	8,3	0,68	91

Die Ermittlung des Rheometerverhaltens (Rheometerkurven, Rheometerdaten und Kinetik) erfolgt nach DIN 53529. Das verwendete Gerät ist ein RPA 2000 von Apha Technologies. Die Ermittlung der Kinetikdaten k_1 , t_i ergeben sich aus formalkinetischer Auswertung nach 1. Ordnung im Intervall t_{25} bis t_{65} . Es folgt aus der Regression über die k -Werte bei 130, 140, 150, 160 und 170°C.

Aus den Tabellenwerten folgt, dass die erfindungsgemäße Kombination eine deutlich erhöhte Drehmomentdifferenz ($S'_{\max} - S'_{\min}$) aufweist, dass gleichzeitig die Aktivierungsenergie E_a abgesenkt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten reduziert wurde, während die Induktionszeit zwischen den beiden Einzelkomponenten liegt.

Beispiel 2:

Bestimmung der Vernetzungseffizienz und Vernetzungsdichte der Vulkanisationsbeschleuniger einzeln und kombiniert bei 150°C

Netznotenstruktur, Vernetzungsdichte:

Beschleuniger	S_1 [%]	S_2 [%]	S_X [%]	Effizienz $\delta ve / \delta c$ (S)	Dichte $ve \cdot 10^5 / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
SDiOP	64	24	12	0,21	11,5
DCBS	0	40	60	0,28	12,6
SDiOP + DCBS	72	15	13	0,32	17,5

Die Ermittlung der Netzbogendichte erfolgt nach P. J. Flory, J. Rehner, jr., J. Chem. Soc. 521 (1943). Die Ermittlung der Netznotenstruktur erfolgt nach B. Saville, A. A. Watson, Rubber Chem. Technol. 100 (1967). S_1 = monosulfidische Verknüpfung, S_2 = disulfidische Verknüpfung, S_X = polysulfidische Verknüpfung.

Aus den Werten folgt, dass die vernetzungseffizienz $\delta v_e / \delta c$ überraschend hoch liegt und gleichzeitig der Anteil kurzer/monosulfidischer Schwefelbrücken sehr hoch ist. Zusätzlich ist die erreichbare Vernetzungsdichte in der erfindungsgemässen Chemikalienkombination überproportional erhöht.

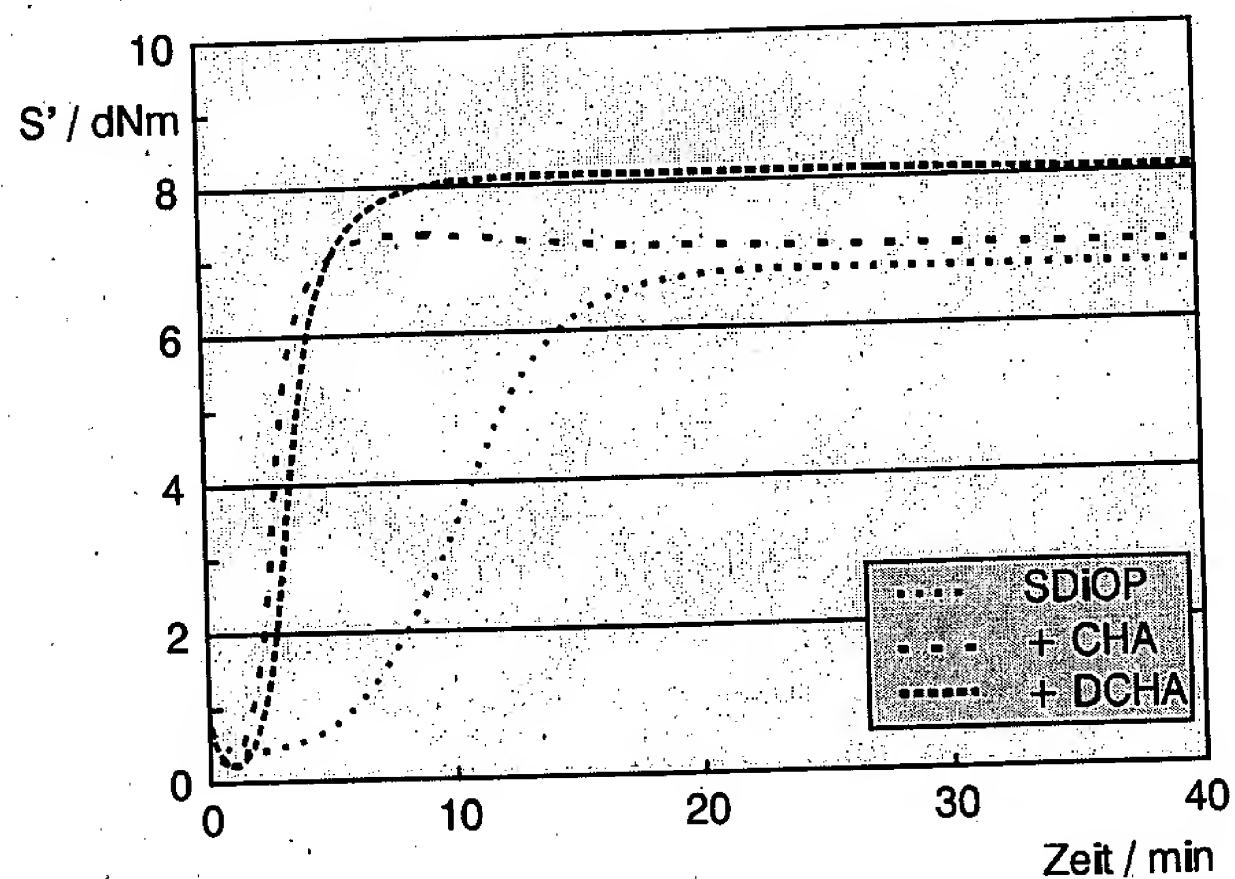
5

Beispiel 3:

Rheometer-Experimente des SDiOP einzeln und kombiniert mit äquimolaren Mengen an CHA und DCHA bei 150°C.

10

Rheometerkurve



Rheometerverhalten:

Beschleuniger:	$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]
SDiOP	6,4
SDiOP + CHA	7,0
SDiOP + DCHA	7,8

15

Kinetik:

Beschleuniger	t_i [min]	k_1 [min ⁻¹]	E_a [kJ/mol]
SDiOP	7,0	0,22	107
SDiOP + CHA	2,0	0,86	98
SDiOP + DCHA	2,2	0,57	115

- 5 Aus den Tabellenwerten folgt, dass durch den Einsatz der erfindungsgemässen Amine eine überraschende Aktivierung der Vernetzungsreaktion erreicht wird. Dies ist kenntlich an der größeren Drehmomentdifferenz $S'_{\max} - S'_{\min}$, den verkürzten Induktionszeiten t_i und an den sehr stark erhöhten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 .

10 Beispiel 4:

Bestimmung der Vernetzungsdichte des SDiOP einzeln und kombiniert mit äquimolaren Mengen an CHA und DCHA bei 150°C

15 Netzknotenstruktur, Vernetzungsdichte:

Beschleuniger	S_1 [%]	S_2 [%]	S_x [%]	Dichte $ve \cdot 10^5 / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
SDiOP	68	21	11	12
SDiOP + CHA	48	21	31	13
SDiOP + DCHA	73	16	11	16,3

- 20 Aus den Tabellenwerten folgt, dass die Gesamtvernetzungsdichte insgesamt erhöht wird und dass insbesondere bei Einsatz von SDiOP in Kombination mit DCHA der Anteil der monosulfidischen Netzknoten sehr stark erhöht wird.

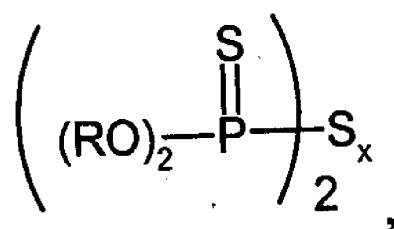
Patentansprüche

1. Vulkanisierbare Kautschukmischungen enthaltend

5

a) Kautschuke,

b) O,O-Bis-(alkyl)dithiophosphorsäurepolysulfide der Formel



10

worin

x für 2, 3, 4 und 5 steht und

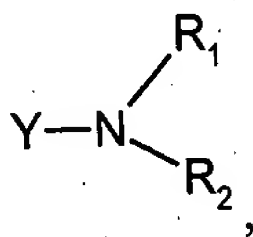
15

R einen C₈-C₁₂-Alkyl- oder -Cycloalkylrest bedeutet

und

c) primäre und/oder sekundäre Amine der Formel

20



worin

25

Y für Wasserstoff oder einen Mercaptobenzothiazolrest steht,

R₁ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₅- und C₆-Cycloalkyl sowie C₇-C₁₂-Aralkyl bedeutet und

R_2 die Bedeutung von R_1 besitzt,

mit der Maßgabe, dass R_1 und R_2 nicht gleichzeitig Wasserstoff
bedeuten,

5

wobei die Komponenten b) und c) im Molverhältnis von 0,5 bis 1,5:1
untereinander vorliegen und insgesamt in Mengen von 1 bis 10 Gew.-Teile
pro 100 Gew.-Teile Kautschuke in den Kautschukmassen vorhanden sind.

10

2. Verwendung der vulkanisierbaren Kautschukmassen nach Anspruch 1 zur
Herstellung von Gummiformteilen, insbesondere zur Herstellung von Reifen,
Schläuchen, Dämpfungselementen, Dichtungen und Profilen.

15

Vulkanisierbare Kautschukmischungen**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die vorliegende Erfindung betrifft vulkanisierbare Kautschukmischungen, die neben den Kautschuken O,O-Bis-(alkyl)-dithiophosphorsäurepolysulfide und primäre und/oder sekundäre Amine enthalten, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie ohne Freisetzung von Nitrosaminen mit einer hohen Vernetzungsdichte und einem hohen Anteil an kurzen Schwefelbrücken vulkanisiert werden können.